

09;15

## Сканирующая ближнепольная оптическая наноспектрофотометрия: метод наномасштабного измерения спектров поглощения единичных нанообъектов

© К.Е. Мочалов<sup>1</sup>, Д.О. Соловьева<sup>1</sup>, И.С. Васкан<sup>1–3</sup>, И.Р. Набиев<sup>2,4,¶</sup><sup>1</sup> Лаборатория биофизики, Институт биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Лаборатория нанобиоинженерии, Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“ (Московский инженерно-физический институт), Москва, Россия<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия<sup>4</sup> Лаборатория по исследованиям в области нанонаук, Университет г. Реймса, Шампань-Арденн, Реймс, Франция

¶ E-mail: igor.nabiev@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2018 г.

Принято к публикации 21 ноября 2018 г.

Разработана экспериментальная методика наномасштабного измерения спектров поглощения единичных нанообъектов на основе использования сканирующей ближнепольной оптической микроспектроскопии — СБОМ-наноспектрофотометрии. Основным отличием разработанной методики является нанесение образцов на покровные стекла с последующим введением в них возбуждающего излучения в режиме полного внутреннего отражения. Предложенный подход позволяет существенно увеличить количество исследуемых образцов, а также дает возможность проводить исследования с одновременным использованием других оптических методов анализа. Разработанная методика применена для исследования единичных плазмонных наночастиц и их комплексов с красителем родамин 6Ж.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47330.17581

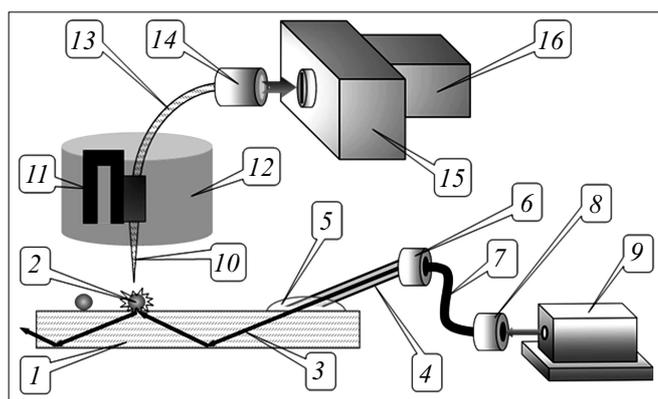
Разработка методик наномасштабного измерения спектров поглощения единичных нанообъектов или структур, составленных из подобных объектов, является актуальной задачей на протяжении всей истории развития нанотехнологии, в том числе аппаратных средств оптического и спектрального наномасштабного анализа [1]. Одной из наиболее привлекательных областей применения наномасштабного измерения спектров поглощения (наноспектрофотометрии) является исследование спектрального вида оптического поглощения наногетероструктур, находящихся в так называемом гибридном состоянии „свет–вещество“ за счет образования сильной фотон-экситонной связи [2]. В частности, особый интерес представляют структуры, где на плазмонные наночастицы, являющиеся оптическим резонатором, адсорбированы органические молекулы, обладающие сильным дипольным моментом экситонного перехода [3,4].

Очевидно, что одним из наиболее перспективных подходов для создания методики наноспектрофотометрии является использование методов сканирующей ближнепольной оптической микроспектроскопии (СБОМ), позволяющей одновременно исследовать оптические (спектральные) и морфологические свойства вещества [5]. Однако, несмотря на почти тридцатилетнюю историю активного развития СБОМ, тематике так называемого „white-light NSOM“ (NSOM — near-field scanning optical microscopy), т.е. СБОМ в режиме спектрального измерения проходящего через образец света (СБОМ-наноспектрофотометрии), посвящено чрез-

вычайно мало работ — на уровне единиц в десятилетие [6–9]. Это связано с отсутствием на протяжении долгого времени широкополосных источников света достаточной для детекции СБОМ-зондом мощности [6]. Единственным инструментальным решением для реализации СБОМ-наноспектрофотометрии было использование перестраиваемых лазеров. Для получения данных с использованием такого подхода выполнялось построение последовательности СБОМ-изображений в фиксированных длинах волн с последующим сравнением их между собой [7,8], что требует чрезвычайно долгого времени проведения эксперимента. Значительный прогресс был достигнут с увеличением доступности суперконтинуумных „белых“ лазеров [9], в [10] продемонстрировано их бесспорное преимущество для реализации СБОМ-наноспектрофотометрии. Однако, несмотря на несомненный вклад работы [10] в развитие методики СБОМ-наноспектрофотометрии, именно в работах [7,8] разработаны и описаны основные технические принципы СБОМ-наноспектрофотометрии:

- 1) использование неметаллизированного волоконного СБОМ-зонда;
- 2) использование поверхности призмы полного внутреннего отражения (ПВО) для нанесения исследуемого образца.

В целом использование призм ПВО является известным решением для СБОМ. Основное их достоинство состоит в отсутствии проходящего сквозь всю систему и не взаимодействующего с образцом света, что значительно



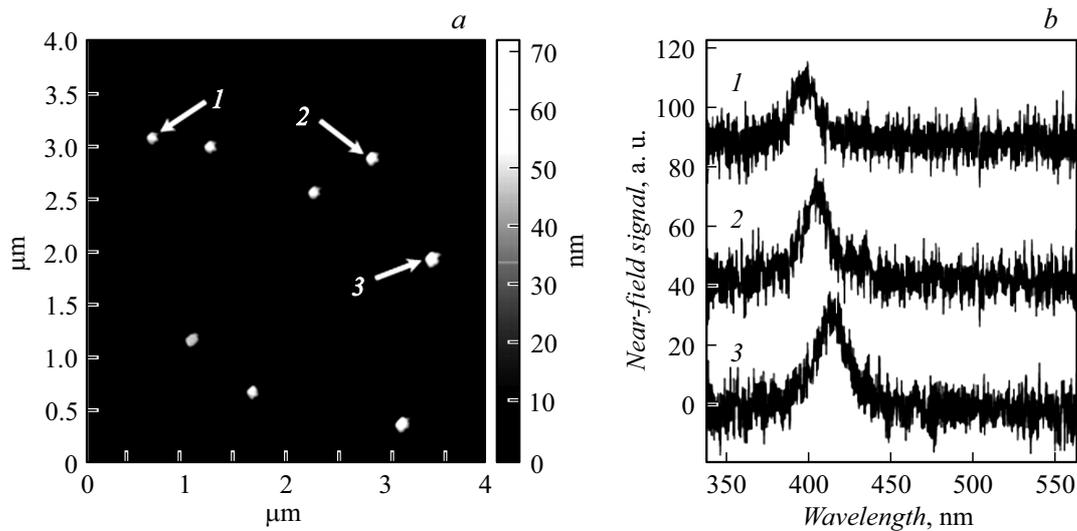
**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — покровное стекло; 2 — образец, нанесенный на покровное стекло; 3 — лазерное излучение, распространяющееся в покровном стекле в режиме ПВО; 4 — металлическая трубка с впаянным волокном; 5 — капля глицерина; 6 — узел оптического сопряжения многомодового волокна и металлической трубки с впаянным волокном; 7 — многомодовое волокно; 8 — узел оптического сопряжения многомодового волокна и лазера; 9 — лазер; 10 — ближнепольный волоконный зонд; 11 — кварцевый резонатор; 12 — сканирующая головка сканирующего зондового микроскопа (СЗМ); 13 — одномодовое волокно зонда СЗМ; 14 — система оптического сопряжения одномодового волокна зонда СЗМ и монохроматора; 15 — монохроматор; 16 — CCD.

повышает общее отношение сигнал/шум. В частности, в случае флуоресцентного сканирующего ближнепольного оптического микроскопа возбуждающее лазерное излучение проходит внутри призмы и почти не попадает в собирающий зонд. Еще большее значение имеет использование ПВО для СБОМ-наноспектрофотометрии, поскольку в отличие от флуоресцентных измерений в данном случае нет возможности спектрально разделить возбуждающее и провзаимодействовавшее с образцом излучение. При этом очевидно, что в случае СБОМ-наноспектрофотометрии без использования ПВО из-за чрезвычайно малого количества вещества и зачастую малых значений сечения взаимодействия доля регистрируемого в общем канале возбуждающего излучения будет существенно преобладать. Основными недостатками использования призм ПВО для нанесения исследуемых образцов являются их относительная дороговизна и крайнее неудобство для последующего использования подготовленных таким образом образцов в других измерительных методиках. Например, образцы, нанесенные на поверхность призм ПВО, невозможно исследовать методами инвертированной оптической микроскопии.

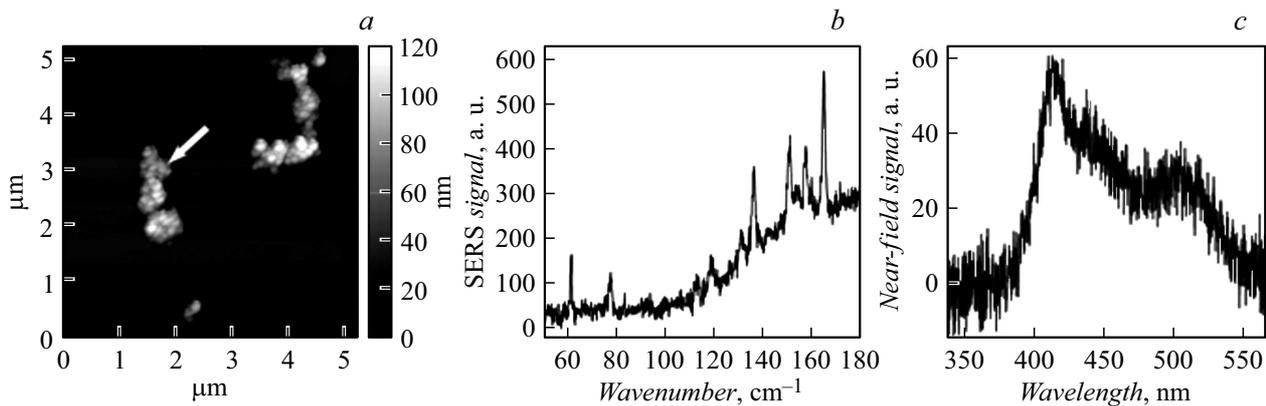
В настоящей работе предлагается, на наш взгляд, наиболее универсальное и учитывающее весь прошлый опыт техническое решение для реализации СБОМ-наноспектрофотометрии. На рис. 1 приведена схема разработанной нами экспериментальной установки. Основным техническим новшеством данной схемы

является применение недавно разработанного подхода, основанного на возбуждении в режиме ПВО образцов, осажденных на поверхности стандартного покровного стекла 1, который ранее был использован для метода флуоресцентной микроскопии полного внутреннего отражения [11]. В нашем случае исследуемым образцом являлись единичные серебряные наночастицы (НЧ) 2, нанесенные на поверхность покровного стекла методом спин-коатинга. Лазерное излучение 3, распространяющееся в покровном стекле в режиме ПВО, заводится с помощью специальной металлической трубки 4 с впаянным оптическим волокном, установленной под углом около  $8^\circ$  к плоскости покровного стекла, при этом в области контакта металлической трубки и покровного стекла необходимо нанести каплю глицерина 5 для эффективного ввода излучения. Излучение заводится через многомодовое волокно 7 с использованием системы сопряжения 8 с лазерами 9. В зависимости от задачи может использоваться либо узкополосный перестраиваемый лазер ( $\text{Ag}^+$ , ЛГН-519М, ОАО Плазма), либо мощный суперконтинуумный лазер (SuperK FIANIUM с приставкой SuperK EXTEND-UV, NKT Photonics) для освещения образца в широкой спектральной области (350–1000 nm). Ближнепольное излучение, рассеянное образцом, собиралось с помощью неметаллизированного СБОМ-зонда 10 (MF001, ТипсНано). Сам сканирующий ближнепольный оптический микроскоп представляет собой часть уникальной научной установки (<http://ckp-uf.ru/usu/486825/> ЦКП ИБХ, грант Министерства образования и науки Российской Федерации № RFMEFI62117X0018) [12], оборудованной СБОМ-головкой (SNOM-NTF, NT-MDT), монохроматором 15 (Shamrock 750, Andor) с прибором с зарядовой связью (CCD) 16 (DU971P-BV, Andor).

На рис. 2 приведены результаты СБОМ-наноспектрофотометрических измерений тестового образца — единичных серебряных НЧ. На первом шаге измерительной процедуры выполнялось сканирование образца СБОМ-зондом в режиме „share force“ ( $4 \times 4 \mu\text{m}$ ,  $256 \times 256$  точек) (рис. 2, а). Далее были выбраны три НЧ (указаны стрелками на рис. 2, а) для проведения СБОМ-наноспектрофотометрических измерений. Зонд удерживался в режиме обратной связи над каждой НЧ и с использованием суперконтинуумного лазера измерялся спектр пропускания в каждой точке с последующим вычитанием фона, записанного в свободной от НЧ области пространства (интегральная мощность 1 W и время накопления 1 s). Результаты представлены на рис. 2, б. Полученные спектры поглощения единичных НЧ имеют отношение сигнал/шум не менее 2,5, максимумы поглощения центрированы на длины волн 398, 404 и 413 nm и имеют полуширины около 16, 18 и 23 nm для НЧ 1, 2 и 3 соответственно, что вполне согласуется с теоретическими представлениями о поглощении единичных серебряных НЧ с диаметрами в районе 50–70 nm.



**Рис. 2.** Спектры ближнепольного поглощения единичных серебряных наночастиц серебра, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии, стрелками и цифрами указаны точки получения локального поглощения; *b* — локальные спектры поглощения от единичных серебряных наночастиц 1–3.



**Рис. 3.** Корреляционное измерение локальных спектров ГКР и поглощения. *a* — изображение мицелл наночастиц серебра с адсорбированными молекулами Р6Ж, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии, стрелкой указана точка получения локальных спектров ГКР и поглощения; *b* — локальный спектр ГКР; *c* — локальный спектр поглощения.

На рис. 3 приведен пример решения еще одной задачи, в которой демонстрируются возможности разработанной экспериментальной схемы. Нами были получены спектры поглощения в системе, состоящей из мицеллы агрегированных НЧ с адсорбированным красителем родамин 6Ж (Р6Ж). При этом спектр поглощения был получен непосредственно в „горячей точке“, где наблюдалось усиление комбинационного рассеяния (гигантское комбинационное рассеяние, ГКР). На первой стадии эксперимента покровное стекло с осажденными системами мицелла–НЧ/Р6Ж исследовалось методом конфокальной микроспектроскопии и были выявлены участки образца с существенными сигналами ГКР. Затем, не меняя положения образца, с помощью СБОМ-зонда мы получили топографические изображения мицелл ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ,  $256 \times 256$  точек) (рис. 3, *a*). Далее с использованием возбуждения узкополосным лазером (488 nm, 100 mW),

введенного в режиме ПВО, была обнаружена точка с приемлемым сигналом ГКР (рис. 3, *b* и точка, указанная стрелкой на рис. 3, *a*), полученным с временем накопления 3 s. Заключительным шагом было получение спектра поглощения в данной точке способом, описанным выше (рис. 3, *c*). Спектр на рис. 3, *c* демонстрирует достаточно хорошее отношение сигнал/шум и представляет собой существенно неоднородно уширенные полосы, что свидетельствует о сильном взаимодействии НЧ в мицелле. Полученные данные требуют детального анализа и представляют значительный интерес для понимания механизмов возникновения эффекта ГКР.

В рамках настоящей работы нашей задачей была разработка экспериментальной схемы СБОМ-наноспектрофотометрии как с учетом всех ключевых достижений в данной области, так и с учетом требований максимальной гибкости и удешевления проведения эксперимен-

тальных процедур. Последнее было достигнуто за счет введения нового элемента в схему СБОМ-наноспектрофотометрии — образцов, нанесенных на покровные стекла, с последующим введением в них излучения в режиме ПВО. Использование покровных стекол вместо призм ПВО не только существенно удешевляет эксперимент и, следовательно, увеличивает количество исследуемых образцов, но и не препятствует исследованию этих образцов целым рядом других методов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственный контракт № 16.1034.2017/ПЧ).

## Список литературы

- [1] Nano-optics and near-field optical microscopy / Eds A. Zayats, D. Richards. Boston: Artech House Publ., 2009. 361 p.
- [2] *Dovzhenko D.S., Ryabchuk S.V., Rakovich Yu.P., Nabiev I.R.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10. N 8. P. 3589–3605.  
DOI: 10.1039/C7NR06917K
- [3] *Chikkaraddy R., Nijs B., Benz F., Barrow S.J., Scherman O.A., Rosta E., Demetriadou A., Fox P., Hess O., Baumberg J.J.* // *Nature*. 2016. V. 535. N 7610. P. 127–130.  
DOI: 10.1038/nature17974
- [4] *Zengin G., Johansson G., Johansson P., Antosiewicz T.J., Käll M., Shegai T.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 3074.  
DOI: 10.1038/srep03074
- [5] *Adams W., Sadatgol M., Güneya D.O.* // *AIP Adv.* 2016. V. 6. P. 100701 (1–17). DOI: 10.1063/1.4964498
- [6] *Seidel J., Grafstrom S., Loppacher Ch., Trogisch S., Schlaphof F., Eng L.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 2291–2293. DOI: 10.1063/1.1407862
- [7] *Radko I.P., Sondergaard T., Bozhevolnyi S.I.* // *Opt. Express*. 2006. V. 14. N 9. P. 4107–4114. DOI: 10.1364/OE.14.004107
- [8] *Biagi G., Holmgaard T., Skovsen E.* // *Opt. Express*. 2013. V. 21. N 4. P. 4355–4360. DOI: 10.1364/OE.21.004355
- [9] Supercontinuum generation in optical fibers / Eds J.M. Dudley, J.R. Taylor. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 419 p. DOI: 10.1017/CBO9780511750465
- [10] *Bouillard J.S., Vilain S., Dickson W., Zayats A.V.* // *Opt. Express*. 2010. V. 18. N 16. P. 16513–16519.  
DOI: 10.1364/OE.18.016513
- [11] *Asanov A., Zepeda A., Vaca L.* // *Sensors*. 2012. V. 12. N 2. P. 1800–1815. DOI: 10.3390/s120201800
- [12] *Mochalov K.E., Chistyakov A.A., Solvyeva D.O., Mezin A.V., Oleinikov V.A., Molinari M., Agapov I.I., Nabiev I., Efimov A.E.* // *Ultramicroscopy*. 2017. V. 182. P. 118–123.  
DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.06.022